

Family list

1 family member for: **JP7003438**

Derived from 1 application

1 PRODUCTION OF WATER REPELLENT HARD COATING FILM

Inventor: UEHARA TAKESHI; TSUTAO TOMOSHIGE; **Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD

(+1)

EC:

IPC: B32B27/30; C23C14/06; C23C14/30 (+8)

Publication info: JP7003438 A - 1995-01-06

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

PRODUCTION OF WATER REPELLENT HARD COATING FILM

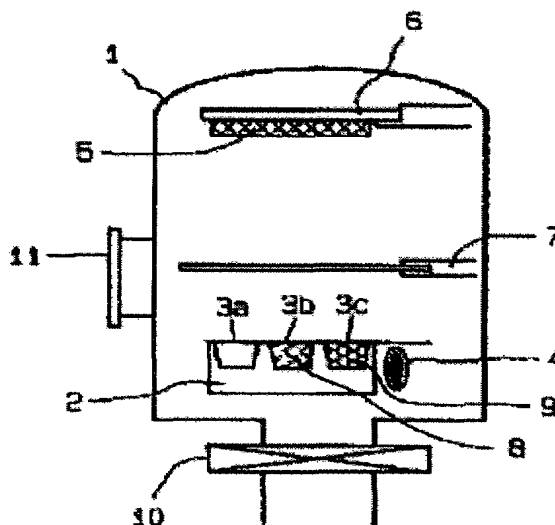
Patent number: JP7003438
Publication date: 1995-01-06
Inventor: UEHARA TAKESHI; TSUTAO TOMOSHIGE;
KITAMURA MAKOTO
Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: **B32B27/30; C23C14/06; C23C14/30; B32B27/30;
B32B27/30; C23C14/06; C23C14/28; B32B27/30;
(IPC1-7): B32B27/30; C23C14/30; C23C14/06**
- european:
Application number: JP19930147613 19930618
Priority number(s): JP19930147613 19930618

Report a data error here

Abstract of JP7003438

PURPOSE:To obtain the film which is excellent in resistance to scuffing and adhesion with a base material by forming the mixed film by irradiating the object consisting of metal oxide and fluoro-resin while controlling respective electron beam.

CONSTITUTION:The metal oxide 8 (e.g. MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) and the fluoro-resin 9 (tetrafluoro ethylene-hexafluoro propylene copolymer, polychloro trifluoro ethylene) are used as the target. Then, ratio (If)/(Im) of the emission current (Im) of the electron beam to irradiate the object of the metal oxide and the emission current (If) of the electron beam to irradiate the object of the fluoro-resin is kept constant under the constant condition of the accelerating voltage of an electron gun 4. Then the object 8 and 9 are evaporated separately, the mixed film of the metal oxide 8 and the resin 9 is formed on a base stock (e.g. glass and ceramic) by a vacuum deposition method.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-3438

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 14/30

A 0827-4K

14/06

L 0827-4K

// B 3 2 B 27/30

D 8115-4F

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平5-147613

(22)出願日

平成5年(1993)6月18日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 上原 剛

奈良市朱雀3-4-12

(72)発明者 葛尾 友重

奈良市朱雀3-4-2

(72)発明者 北村 真

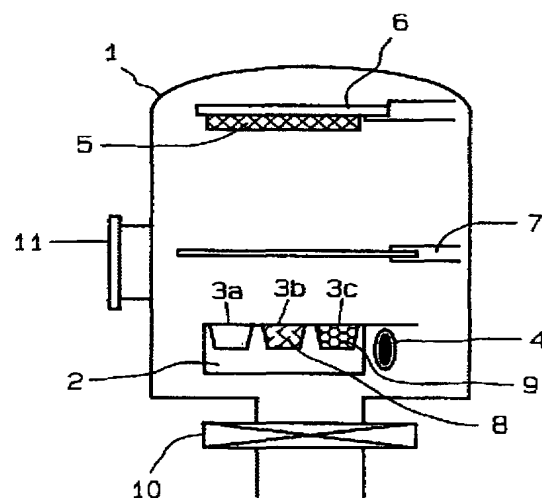
大阪府枚方市南楠葉2-36-10

(54)【発明の名称】 撥水性ハードコート被膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】撥水性を有し、耐擦傷性が優れると共に、基材との密着性が優れた撥水性ハードコート被膜を製造する方法。

【構成】金属酸化物及びフッ素系樹脂をターゲットとし、電子銃の加速電圧一定の条件下で、金属酸化物のターゲットに照射する電子ビームのエMISSION電流 (I_m) と、フッ素系樹脂のターゲットに照射する電子ビームのエMISSION電流 (I_f) との比 (I_f/I_m) を一定に保ちながら、各ターゲットに別々の電子ビームを照射してターゲットを蒸発させ、真空蒸着法により基材5上に金属酸化物8及びフッ素系樹脂9の混合被膜を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属酸化物及びフッ素系樹脂をターゲットとし、電子銃の加速電圧一定の条件下で、金属酸化物のターゲットに照射する電子ビームのエミッション電流 (I_m) と、フッ素系樹脂のターゲットに照射する電子ビームのエミッション電流 (I_f) との比 (I_f/I_m) を一定に保ちながら、各ターゲットに別々の電子ビームを照射してターゲットを蒸発させ、真空蒸着法により基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合被膜を形成することを特徴とする撥水性ハードコート被膜の製造方法。

【請求項 2】請求項 1 記載の撥水性ハードコート被膜の製造方法において、電子銃の加速電圧一定の条件下で、金属酸化物のターゲットに照射する電子ビームのエミッション電流 (I_m) と、フッ素系樹脂のターゲットに照射する電子ビームのエミッション電流 (I_f) との比 (I_f/I_m) が時間と共に徐々に大きくなるように電子ビームを照射し、真空蒸着法により基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合被膜を形成することを特徴とする撥水性ハードコート被膜の製造方法。

【請求項 3】金属酸化物及びフッ素系樹脂をターゲットとし、金属酸化物のターゲットに投入する高周波電力 (W_m) と、フッ素系樹脂のターゲットに投入する高周波電力 (W_f) との比 (W_f/W_m) を一定に保ちながら、各ターゲットに高周波電力を投入し、高周波スパッタリングにより基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合被膜を形成することを特徴とする撥水性ハードコート被膜の製造方法。

【請求項 4】請求項 3 記載の撥水性ハードコート被膜の製造方法において、金属酸化物のターゲットに投入する高周波電力 (W_m) と、フッ素系樹脂のターゲットに投入する高周波電力 (W_f) との比 (W_f/W_m) が時間と共に徐々に大きくなるように高周波電力を投入し、高周波スパッタリングにより基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合被膜を形成することを特徴とする撥水性ハードコート被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レンズ、ミラー、自動車、建築用窓ガラスやその他の透明基材の保護膜として利用される、撥水性を有し耐擦傷性に優れた撥水性ハードコート被膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックやガラス等の基材上に、ポリテトラフルオロエチレン (以下 PTFE という) 樹脂をはじめとするフッ素系樹脂をターゲット材として真空蒸着やスパッタリング法などにより、撥水性の高い被膜を形成する方法が開示されている (特開平 1-304936 号公報、特開平 4-48068 号公報)。しかしながら、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等のフッ素系樹

脂は撥水性に優れる反面、基材との密着性及び耐擦傷性に問題があるため、ハードコート被膜として使用することは困難であった。

【0003】この問題点を解決するために、フッ素系樹脂と金属酸化物の混合被膜をプラスチック基材上に設ける方法が開示されている (特開平 3-153859 号公報)。この方法では、 SiO_2 ターゲットをある割合で PTFE 樹脂で部分的に被覆した複合ターゲットを用い、高周波出力 50W で 10 分間、高周波スパッタリングを行うことにより、膜厚 500 Å の混合被膜をプラスチック基材上に形成するものである。

【0004】しかしながら、上記方法では耐擦傷性に優れた被膜が得られる反面、同じ投入電力でフッ素系樹脂と金属酸化物をスパッタリングするため、一般に金属酸化物に比較して大きな成膜速度を有するフッ素系樹脂のスパッタリングが選択的に行われるので、混合膜の組成制御 (被膜中の金属酸化物及びフッ素系樹脂の含有量) が難しく、一定水準の撥水性と耐擦傷性を得ようとすれば、試行錯誤的にフッ素系樹脂の被覆率を制御しなければならない。また、スパッタリング中にフッ素系樹脂の被覆率が変化するため、一定の性能を有する被膜を再現性よく形成するのが難しいという問題点があった。

【0005】さらに、耐擦傷性を向上させるために、金属酸化物の割合を増加させると撥水性が低下し、撥水性を向上させるために、フッ素系樹脂の割合を増加させると耐擦傷性が低下し、さらに基材との密着性が低下するという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点を鑑みてなされたものであり、その目的は、撥水性を有し、耐擦傷性が優れると共に、基材との密着性が優れた撥水性ハードコート被膜を製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の撥水性ハードコート被膜の製造方法は、金属酸化物及びフッ素系樹脂をターゲットとし、各ターゲットに別々の電子ビームを照射してターゲットを蒸発させ、真空蒸着法により基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合被膜を形成する。

【0008】上記ターゲット材に使用される金属酸化物としては、例えば、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 NiO 、 ZnO 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 CdO 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 BaO 、 HfO_2 、 WO_3 、 PbO 、 Bi_2O_3 等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

【0009】上記ターゲット材に使用されるフッ素系樹脂としては、例えば、PTFE、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体 (以下 FEP という)、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフル

オロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド等が挙げられるが、特にPTFE、FEPが好ましい。

【0010】本発明に使用される基材としては、ガラス、プラスチック、金属、セラミックス等が挙げられる。

【0011】本発明において、各ターゲットに別々に電子ビームを照射してターゲットを蒸発させ、真空蒸着法により基材上に被膜を形成する。上記電子ビームの照射は、電子銃の加速電圧一定の条件下で、金属酸化物のターゲットに照射する電子ビームのエミッション電流 (I_m) と、フッ素系樹脂のターゲットに照射する電子ビームのエミッション電流 (I_f) との比 (I_f/I_m) を一定となるように保たれる。

【0012】上記エミッション電流の比 (I_f/I_m) を一定に保つことにより、基材上に金属酸化物とフッ素系樹脂との比率が膜厚方向に一定の混合被膜を形成することができる。

【0013】上記金属酸化物は融点が高く、電子ビームのエミッション電流が小さくなると蒸発しにくくなるので、フッ素系樹脂よりも大きなエミッション電流の電子ビームを照射するのが好ましい。

【0014】上記真空蒸着法で使用される加熱法としては、例えば、抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法等が好適に使用可能である。加熱方法は、蒸発させる材料によって適宜選択すればよいが、一般的に、金属酸化物は融点が高く蒸発させ難いので電子ビーム加熱法が好ましく、フッ素系樹脂は融点が高いので抵抗加熱法が好ましい。

【0015】以下、図1に示した真空蒸着装置を用いて、基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合被膜を形成する方法について説明する。図中1は真空槽を示し、真空槽1は油回転ポンプと油拡散ポンプとを組み合わせた排気装置(図示せず)により、所定の圧力に保たれる。

【0016】上記真空槽1内の下部に設けられた水冷銅ハース2には、3個の坩堝3a、3b及び3cが配置されている。また、水冷銅ハース2には電子銃4が設けられており、該電子銃4にて発生する電子は高電圧下で加速されると共に細く集束されて高エネルギー密度の電子ビームとされて、坩堝内に充填される各ターゲットに分岐されて照射されるようになっている。

【0017】上記電子銃4は、三つの坩堝にエミッション電流の異なる別々の電子ビームを照射することができ、一定の加速電圧下では、個々のターゲットに照射する電子ビームのエミッション電流を調節することによって、各ターゲットの蒸発量を調節することができる。

【0018】また、真空蒸着装置内の上部には、銅ハース2に対向する位置に撥水性ハードコート被膜を形成する基材5を取り付けるための取り付け治具6が設けられ

ており、取り付け治具6と銅ハース2の間にはシャッター7が介在させてある。

【0019】まず、上記坩堝3bに金属酸化物8を、坩堝3cにフッ素系樹脂9を充填し、取り付け治具6に基材5を配置する。この時点でシャッター7はまだ閉じた状態にしておく。次いで、排気装置にて真空槽1内を 1.3×10^{-3} Pa以下に排気し、金属酸化物8及びフッ素系樹脂9に、異なるエミッション電流による電子ビームをそれぞれ照射した後、状態が安定した時点でシャッター7を開け、基材5の表面に被膜の形成を行うことにより、基材5上に金属酸化物とフッ素系樹脂の割合が膜厚方向に一定した撥水性ハードコート被膜が形成される。

【0020】金属酸化物8に対するエミッション電流 (I_m) は、小さくなると金属酸化物の蒸発が起こらず、大きくなると蒸発速度が被膜の内部応力が大きくなって、基材5の反りや被膜にクラックが発生するので、加速電圧10KVで、金属酸化物としてSiO₂を用いた場合、20~120mAが好ましく、より好ましくは30~90mAである。

【0021】フッ素系樹脂9に対するエミッション電流 (I_f) は、被膜中の金属酸化物とフッ素系樹脂9の混合比によって決定され、大きくなるとフッ素系樹脂の蒸発速度が金属酸化物に比べて速すぎるため、被膜の耐擦傷性が損なわれるので、加速電圧10KVで、フッ素系樹脂としてPTFEを用いた場合、0.3~12mAが好ましく、より好ましくは1~6mAである。

【0022】上記真空蒸着装置では、一つの電子銃で異なる坩堝に配置された金属酸化物とを同時に蒸発させたが、この蒸発方法に限定されるものではなく、例えば、真空槽内に2台の電子銃を配置し、別々の坩堝に配置された金属酸化物とフッ素系樹脂に別々の電子ビームで蒸発させる方法；真空槽内に電子銃と抵抗加熱器を兼ね備えた装置を使用し、融点の高い金属酸化物を電子ビームで蒸発させ、融点の低いフッ素系樹脂を抵抗加熱により蒸発させる方法；真空槽内に2台の抵抗加熱器を持つ装置を使用し、異なる抵抗加熱器に配置された金属酸化物とフッ素系樹脂を、それぞれ別々の抵抗加熱器から蒸発させる方法等が採用されてもよい。

【0023】次に、本発明2について説明する。本発明2では、電子銃の加速電圧一定の条件下で、上記金属酸化物に対するエミッション電流 (I_m) と、上記フッ素系樹脂に対するエミッション電流 (I_f) との比 (I_f/I_m) が時間と共に徐々に大きくなるように電子ビームを照射し、真空蒸着法により基材上に被膜を形成する。

【0024】上記金属酸化物及びフッ素系樹脂としては、本発明で使用されるものと同一のものが用いられる。

【0025】上記基材としては、本発明で使用されるも

のと同じものが用いられる。

【0026】上記エミッション電流の比 (I_f/I_m) を時間と共に徐々に大きくなるように電子ビームを照射することにより、基材表面では金属酸化物の割合が大きくなるので基材との密着性がよく、基材表面から被膜表面に行くに従って、金属酸化物に対するフッ素系樹脂の含有量が徐々に多くなった、撥水性及び耐擦傷性の優れた撥水性ハードコート被膜が形成される。

【0027】上記エミッション電流の比 (I_f/I_m) は目的によって適宜決定されればよく、例えば、耐擦傷性を強調したければ小さくすればよく、また、撥水性を強調したければ大きくすればよい。

【0028】次に、本発明3について説明する。本発明3では、金属酸化物のターゲットに投入する高周波電力 (W_m) と、フッ素系樹脂のターゲットに投入する高周波電力 (W_f) との比 (W_f/W_m) を一定に保ち、高周波スパッタリングにより基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合被膜を形成する。

【0029】上記ターゲットに使用される金属酸化物及びフッ素系樹脂としては、実施例1で用いられたものと同一の金属酸化物及びフッ素系樹脂が挙げられる。

【0030】上記基材としては、実施例1で用いられるものと同一の基材が使用される。

【0031】上記投入される高周波電力の比 (W_f/W_m) を一定に保つことにより、基材上に金属酸化物とフッ素系樹脂との比率が膜厚方向に一定の混合被膜を形成することができる。

【0032】以下、図2に示した高周波スパッタリング装置を用いて、基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合被膜を形成する方法について説明する。図中21は真空槽を示し、真空槽21は油回転ポンプとクライオポンプとを組み合わせた排気装置 (図示せず) により、所定の圧力 (1×10^{-5} Torr 以下) に排気される。

【0033】前記真空槽21内の下部には2個のターゲットA及びBが配置されており、各ターゲットは、各々別々のマッチングボックス22、高周波電源23に接続されており、ターゲットA及びBに対して別々の高周波電力でスパッタリングすることができる。また、ターゲットBについて直流電源24への切替えることにより、直流スパッタリングが可能である。金属酸化物として導電材料を用いる場合は、金属酸化物をBとし、直流スパッタリングが行ってもよい。この高周波スパッタリング装置では、ターゲットA及びBへの投入電力を個別に制御することにより、得られる被膜の混合割合を変えることができる。

【0034】前記真空槽21内の上部には、ターゲットA及びBに対向する位置に設けられたスパッターテーブル25に基材Cが取り付けられている。該基材Cはスパッターテーブル25に接続されたモーター26によって回転しながら成膜される。尚、スパッターテーブル25

とターゲットA及びBとの間には、シャッター27が設けられている。

【0035】まず、ターゲットAとしてフッ素系樹脂、ターゲットBとして金属酸化物をそれぞれ配置した後、基材Cを10~100rpmで回転させる。この時点ではシャッター27は閉じた状態にして置く。

【0036】次いで、前記排気装置によって真空槽21内を 1×10^{-5} Torr 以下に排気した後、ガス導入バルブ28を開いてアルゴンガス等の不活性ガスを真空槽21に導入する。真空槽21内の圧力は不活性ガスの導入量をマスフローコントローラー29によって制御し、成膜時の真空槽21内の圧力は $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ Torr の範囲とするのが好ましい。

【0037】続いて、ターゲットA及びBに各々独立した電源より高周波電力 (Bとして導電材料を使用する場合は高周波電力及び直流電力) を投入することにより放電させ、各ターゲットをスパッタリングする。ターゲットAへ投入する高周波電力 (W_f) 及びターゲットBへ投入する高周波電力 (W_m) を所定の値に設定した後、シャッター27を開け基材C上へ成膜を開始する。

【0038】成膜開始後ターゲットA及びBへの投入する高周波電力の比 (W_f/W_m) を一定にすることにより、基材5上に金属酸化物とフッ素系樹脂の割合が膜厚方向に一定した撥水性ハードコート被膜が形成される。

【0039】次に、本発明4について説明する。本発明4では、金属酸化物のターゲットに投入する高周波電力 (W_m) と、フッ素系樹脂のターゲットに投入する高周波電力 (W_f) との比 (W_f/W_m) が時間と共に徐々に大きくなるように高周波電力を投入し、高周波スパッタリングにより基材上に金属酸化物及びフッ素系樹脂の混合被膜を形成する。

【0040】上記金属酸化物及びフッ素系樹脂としては、本発明で使用されるものと同一のものが用いられる。

【0041】上記基材としては、本発明で使用されるものと同一のものが用いられる。

【0042】上記高周波電力の比 (W_f/W_m) を時間と共に徐々に大きくなるように投入することにより、基材表面では金属酸化物の割合が大きくなるので基材との密着性がよく、基材表面から被膜表面に行くに従って、金属酸化物に対するフッ素系樹脂の含有量が徐々に多くなった、撥水性及び耐擦傷性の優れた撥水性ハードコート被膜が形成される。

【0043】上記投入する高周波電力の比 (W_f/W_m) は目的によって適宜決定されればよく、例えば、耐擦傷性を強調したければ小さくすればよく、また、撥水性を強調したければ大きくすればよい。

【0044】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0045】(実施例1~3) 図1に示した真空蒸着装

7

置の基板取り付け治具 6 に、基材 5 としてスライドガラス（マツナミ社製「S1111」）を取り付け、ターゲットとして、坩堝 3 b に SiO_2 （金属酸化物、山中セミコンダクター社製）を、坩堝 3 c に棒状の PTFE（フッ素系樹脂、日本バルカー工業社製）を切断したものをそれぞれ充填した。

【0046】次いで、真空槽 1 内を表 1 に示した圧力に排気した後、10KV の加速電圧、表 1 に示した所定のエミッション電流で電子ビームを照射して坩堝 3 b 内の SiO_2 を蒸発させ、同時に坩堝 3 c 内の PTFE に段階的にエミッション電流を表 1 に示したように増加させながら電子ビームを照射して蒸発させ、スライドガラス上に被膜表面に行くに従って PTFE の割合が徐々に増加した SiO_2 と PTFE の混合被膜を形成した。

【0047】（実施例 4）PTFE に代えて FEP（淀川化成社製）を使用し、真空槽 1 内を表 1 に示した圧力に排気したこと以外は、実施例 1 と同様にして、基材上に SiO_2 と FEP の混合被膜を得た。

【0048】（実施例 5） SiO_2 に代えて TiO_2 を使用し、真空槽 1 内を表 1 に示した圧力に排気したこと以外は、実施例 2 と同様にして、基材上に TiO_2 と PTFE の混合被膜を得た。

【0049】（実施例 6）基材としてポリカーボネート板（旭硝子社製「レキサン」）を使用し、真空槽 1 内を表 1 に示した圧力に排気したこと以外は、実施例 1 と同様にして、基材上に SiO_2 と PTFE の混合被膜を得た。

【0050】（実施例 7）真空槽 1 内を表 1 に示した圧力に排気した後、表 1 に示した所定のエミッション電流で電子ビームを照射して、坩堝 3 b 内の SiO_2 及び坩堝 3 c 内の PTFE を同時に蒸発させたこと以外は、実

8

施例 1 と同様にして、スライドガラス上に SiO_2 と PTFE の混合割合が一定の混合被膜を形成した。

【0051】（実施例 8）PTFE を FEP に変えたこと以外は、実施例 7 と同様にして、スライドガラス上に SiO_2 と FEP の混合割合が一定の混合被膜を形成した。

【0052】（比較例 1）ターゲットとして SiO_2 のみを使用し、真空槽 1 内を表 1 に示した圧力に排気したこと以外は、実施例 1 と同様にして真空蒸着を行い、スライドガラス上に SiO_2 の被膜を形成した。

【0053】（比較例 2）坩堝 3 b 内に、金属酸化物として SiO_2 とフッ素系樹脂として 1mm 厚の PTFE シート（日本バルカー工業社製）を 2mm×2mm の大きさに切断したものを、重量比で 50:50 となるように混合して充填し、真空槽 1 内を表 1 に示した圧力に排気した後、比較例 1 と同様にして真空蒸着を行い、スライドガラス上に SiO_2 と PTFE の混合被膜を形成した。

【0054】（比較例 3）坩堝 3 b 内に、金属酸化物として SiO_2 とフッ素系樹脂として 1mm 厚の PTFE シート（日本バルカー工業社製）を 2mm×2mm の大きさに切断したものを、重量比で 25:75 となるように混合したて充填したこと以外は、比較例 2 と同様にして真空蒸着を行い、スライドガラス上に SiO_2 と PTFE の混合被膜を形成した。

【0055】（比較例 4） SiO_2 に代えて棒状の PTFE を切断したものをを用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして真空蒸着を行い、スライドガラス上に PTFE の被膜を形成した。

【0056】

【表 1】

9

10

		成 膜 条 件											
		基材	ターゲット	電子銃 加速電圧 (kV)	エミッション電流 (mA)								
					成膜時間 (分)								
					0	1	2	3	4	5	6	成膜中 真空槽内 圧力 (Pa)	
実 施 例	1	スライドガラス	SiO ₂	10	80	-	-	-	-	-	-	0.04 ~ 0.07	
					60	-	-	-	-	-	-		
					40	-	-	-	-	-	-		
					5	-	-	-	-	-	-		
		PTFE			4	-	-	-	-	-	-		
					3	-	-	-	-	-	-		
					2	-	-	-	-	-	-		
					1	-	-	-	-	-	-		
	2	スライドガラス	SiO ₂	10	80	-	-	-	-	-	-	0.05 ~ 0.07	
					60	-	-	-	-	-	-		
					40	-	-	-	-	-	-		
					5	-	-	-	-	-	-		
		PTFE			4	-	-	-	-	-	-		
					3	-	-	-	-	-	-		
					2	-	-	-	-	-	-		
					1	-	-	-	-	-	-		
	3	スライドガラス	SiO ₂	10	80	-	-	-	-	-	-	0.05 ~ 0.08	
					60	-	-	-	-	-	-		
					40	-	-	-	-	-	-		
					5	-	-	-	-	-	-		
		PTFE			4	-	-	-	-	-	-		
					3	-	-	-	-	-	-		
					2	-	-	-	-	-	-		
					1	-	-	-	-	-	-		
	4	スライドガラス	SiO ₂	10	80	-	-	-	-	-	-	0.04 ~ 0.07	
					60	-	-	-	-	-	-		
					40	-	-	-	-	-	-		
					5	-	-	-	-	-	-		
		FEP			4	-	-	-	-	-	-		
					3	-	-	-	-	-	-		
					2	-	-	-	-	-	-		
					1	-	-	-	-	-	-		

【0057】

【表2】

11

12

		成 膜 条 件											
		基材	ターゲット	電子銃 加速電圧 (kV)	エミッション電流 (mA)								
					成膜時間 (分)								
					0	1	2	3	4	5	6	成膜中 真空槽内 圧力 (Pa)	
実 施 例	5	スライドガラス	TiO ₂	10	80	—	—	—	—	—	—	0.05 ~ 0.08	
			TiO ₂		60	—	—	—	—	—	—		
			TiO ₂		40	—	—	—	—	—	—		
		PTFE	PTFE		5	—	—	—	—	—	—		
	6		PTFE		4	—	—	—	—	—	—	0.04 ~ 0.07	
			PTFE		3	—	—	—	—	—	—		
			PTFE		2	—	—	—	—	—	—		
			PTFE		1	—	—	—	—	—	—		
	レキサン	SiO ₂	10	80	—	—	—	—	—	—			
		SiO ₂		60	—	—	—	—	—	—			
		SiO ₂		40	—	—	—	—	—	—			
		PTFE		5	—	—	—	—	—	—			
	スライドガラス	SiO ₂	10	80	—	—	—	—	—	—	0.06 ~ 0.07		
		SiO ₂		60	—	—	—	—	—	—			
		SiO ₂		40	—	—	—	—	—	—			
		PTFE		5	—	—	—	—	—	—			
		7		PTFE	4	—	—	—	—	—	—	0.06 ~ 0.07	
				PTFE	3	—	—	—	—	—	—		
				PTFE	2	—	—	—	—	—	—		
				PTFE	1	—	—	—	—	—	—		
	8	スライドガラス	SiO ₂	10	80	—	—	—	—	—	—	0.06 ~ 0.07	
			SiO ₂		60	—	—	—	—	—	—		
			SiO ₂		40	—	—	—	—	—	—		
			FEP		5	—	—	—	—	—	—		
	8		FEP		4	—	—	—	—	—	—	0.06 ~ 0.07	
			FEP		3	—	—	—	—	—	—		
			FEP		2	—	—	—	—	—	—		
			FEP		1	—	—	—	—	—	—		

【0058】

* * 【表3】

		成 膜 条 件												
		基材	ターゲッ	電子銃 加速電圧 (kV)	エミッション電流 (mA)								成膜中 真空槽内 正圧 (Pa)	
					成膜時間 (分)									
比 較 例	1	スライド ガラス	SiO ₂	10	80	70	60	50	40	30	20	10	5	0.01 ~ 0.013
					60	50	40	30	20	10	5	0.013		
					40	30	20	10	5	0.013				
	2	スライド ガラス	SiO ₂ PTFE= 50: 50	10	80	70	60	50	40	30	20	10	5	0.05 ~ 0.07
					60	50	40	30	20	10	5	0.07		
					40	30	20	10	5	0.07				
	3	スライド ガラス	SiO ₂ PTFE= 25: 75	10	80	70	60	50	40	30	20	10	5	0.05 ~ 0.07
					60	50	40	30	20	10	5	0.07		
					40	30	20	10	5	0.07				
	4	スライド ガラス	PTFE	10	5	4	3	2	1	0.05 ~ 0.06				
					4	3	2	1	0.06					
					3	2	1	0.06						
					2	1	0.06							
					1	0.06								

【0059】〔被膜の性能評価〕上記実施例及び比較例で得られた被膜につき、下記の性能評価を行いその結果を表1に示した。

(1) 膜厚測定

基材の一部をマスキングして被膜を形成し、マスキング

部と被膜形成部の段差を表面形状測定器（スローン社製「Dektak3030」）により測定して、被膜の厚さを求めた。

(2) 耐擦傷性試験

#0000のスチールワールを被膜表面にある圧力で押

し当てた状態で、被膜を20往復させた後、被膜の表面状態を目視観察し、被膜表面に傷が付かない時の最大圧力をもって耐擦傷性の指標とした。

(3) 撥水性試験

水に対する接触角で評価した。

(4) 密着性試験

JIS K5400に準拠して基盤目粘着テープ剥離試験を行い、下記の評価基準によって密着性を評価した。

<評価基準>

10点：切傷1本毎が細くて両側が滑らかで、切傷の交点と正方形の一目一目に剥がれがない。

8点：切傷の交点に剥がれがあつて、正方形の一目一目に剥がれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以下*

*内である。

6点：切傷の両側と交点とに剥がれがあつて、欠損部の面積は全正方形面積の5~15%である。

4点：切傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15~35%である。

2点：切傷による剥がれの幅が4点（評価基準）より広く、欠損部の面積は全正方形面積の35~65%である。

0点：剥がれの面積が全正方形面積の65%以上である。

【0060】

【表4】

		膜 厚 (μm)	耐擦傷性 (g/cm^2)	撥水性 (度)	密着性 (点)
実 施 例	1	2.8	360	138	10
	2	2.9	420	112	10
	3	3.1	450	95	10
	4	2.8	360	135	10
	5	1.4	260	110	10
	6	2.8	300	139	10
	7	2.8	360	130	4
	8	3.0	400	96	6
比 較 例	1	2.8	530	9	10
	2	4.0	80	130	0
	3	4.5	50	137	0
	4	1.5	10以下	150	0

【0061】（実施例9~12）図2に示した多元同時スパッタリング装置のスパッタテーブル25に、基材Cとしてスライドガラスを取り付け、ターゲットAにはPTFE、ターゲットBには SiO_2 をそれぞれ配置した後、真空槽21内を 1×10^{-5} Torr以下に排気し、スパッタガスとしてArガスをマスフローコントローラ29を用いて真空槽21内に45 sccm導入して、真空槽21内の圧力を 5×10^{-3} Torrとした。次いで、スパッタテーブル25を回転速度20rpmで回転させながら、ターゲットA及びBに高周波電力を投入した後、シャッター27を開け成膜を開始した。成膜時に各ターゲットに投入される高周波電力は表5に示されるように、ターゲットBについては一定電力で、ターゲットAについては段階的に電力を増加させながらスパッタ

リングを行い、被膜表面に行くに従ってPTFEの割合が増加した SiO_2 とPTFEの混合被膜を形成した。

【0062】（実施例13）PTFEに代えてFEPを使用したこと以外は、実施例11と同様にして、 SiO_2 とFEPの混合被膜を形成した。

【0063】（実施例14） SiO_2 に代えて ZrO_2 を使用したこと以外は、実施例12と同様にして、 ZrO_2 とFEPの混合被膜を形成した。

【0064】（実施例15、16）高周波電力を表6に示したように、ターゲットA及びBに一定電力となるように投入したこと以外は、実施例9と同様にして、 SiO_2 とFEPの混合割合が一定の混合被膜を形成した。

【0065】（比較例5）ターゲットBのみを使用し、ターゲットBの SiO_2 に、表7に示した一定の高周波

電力を投入したこと以外は、実施例 9 と同様にして、 SiO_2 の被膜を形成した。

【0066】(比較例 6) 図 3 及び 4 に示したように、 SiO_2 30a を厚さ 2mm の PTFE シート 30b で部分的に被覆した複合ターゲット 30 (表面被覆率 10%) を使用し、表 7 に示した一定電力を投入したこと以外は、実施例 9 と同様にして、 SiO_2 と PTFE の混合被膜を形成した。

【0067】(比較例 7) PTFE シートによる SiO_2 *

*₂ の被覆率が 70% である複合ターゲットを使用したこと以外は、実施例 9 と同様にして、 SiO_2 のと PTFE の混合被膜を形成した。

【0068】(比較例 8) ターゲット A のみを使用し、ターゲット A の PTFE に、表 7 に示した一定電力を投入したこと以外は、実施例 9 と同様にして、PTFE の被膜を形成した。

【0069】

【表 5】

		成 膜 条 件							
		ターゲット	高周波電力 (W)	成膜時間 (分)					
				0	5	10	15	20	25 30
実 施 例	9	SiO_2	200						
		PTFE	150 100 50	+	+	+	+	+	+
	10	SiO_2	400						
		PTFE	150 100 50	+	+	+	+	+	+
	11	SiO_2	600						
		PTFE	150 100 50	+	+	+	+	+	+
	12	SiO_2	1000						
		PTFE	150 100 50	+	+	+	+	+	+

註] 基材: スライドガラス

【0070】

【表 6】

17

18

		成 膜 条 件							
		ターゲット	高周波電力 (W)	成膜時間 (分)					
				0	5	10	15	20	25 30
実 施 例	13	SiO ₂	600						
		FEP	150						
			100						
			50						
	14	ZrO ₂	1000						
		PTFE	150						
			100						
			50						
例	15	SiO ₂	400						
		PTFE	150						
	16	SiO ₂	600						
		PTFE	150						
		SiO ₂	600						
		PTFE	150						

註] 基材: スライドガラス

【0071】

【表7】

		ターゲット	高周波電力 (W)	成膜時間 (分)
比 較 例	5	SiO ₂	1000	30
	6	複合ターゲット 被覆率10%	100	60
	7	複合ターゲット 被覆率70%	100	60
	8	PTFE	150	30

【0072】上記実施例及び比較例で得られた被膜につき、上記(1)～(4)と同様の性能評価を行いその結果を表8に示した。

【0073】

【表8】

		膜 厚 (μm)	耐擦傷性 (g/cm^2)	撥水性 (度)	密着性 (点)
実 施 例	9	600	250	104	10
	10	1200	390	95	10
	11	1900	430	86	10
	12	3200	500	72	10
	13	2000	420	90	10
	14	2000	500	94	10
	15	1500	320	95	4
	16	2200	380	86	6
比 較 例	5	3000	560	30	10
	6	600	350	38	6
	7	800	140	93	4
	8	600	10以下	110	2

【0074】

【発明の効果】本発明の撥水性ハードコート被膜の製造方法は、上述の通りであり、真空蒸着法により、基材上に撥水性と耐擦傷性を兼ね備えた被膜の形成が可能であり、目的に応じて撥水性と耐擦傷性を制御することができる。本発明2の撥水性ハードコート被膜の製造方法では、真空蒸着法により、被膜中の金属酸化物とフッ素系樹脂の混合割合を変えることができるので、基材界面におけるフッ素系樹脂の割合を大きくし、被膜表面に行くに従ってフッ素系樹脂の割合を大きくすることにより、

基材との密着性が優れた被膜が得られる。

【0075】本発明 3 の撥水性ハードコート被膜の製造方法は、上述の通りであり、高周波スパッタリングにより、基材上に撥水性と耐擦傷性を兼ね備えた被膜の形成が可能であり、目的に応じて撥水性と耐擦傷性を制御することができる。本発明 4 の撥水性ハードコート被膜の製造方法では、高周波スパッタリングにより、被膜中の金属酸化物とフッ素系樹脂の混合割合を変えることができるので、基材界面におけるフッ素系樹脂の割合を大きくし、被膜表面に行くに従ってフッ素系樹脂の割合を大きくすることにより、基材との密着性が優れた被膜が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明及び本発明 2 に使用される真空蒸着装置の一例を示す模式図である。

【図 2】本発明 3 及び本発明 4 に使用されるスパッタリング装置の一例を示す模式図である。

【図 3】比較例 6 で使用した複合ターゲットを示す側面図である。

【図 4】比較例 6 で使用した複合ターゲットを示す平面図である。

【符号の説明】

1 真空槽

*

* 2 水冷銅ハース

3 a、3 b、3 c 坩堝

4 電子銃

5 基材

6 取り付け治具

7 シャッター

8 金属酸化物

9 フッ素系樹脂

10 真空バルブ

11 覗き窓

21 真空槽

22 マッチングボックス

23 高周波電源

24 直流電源

25 スパッタテーブル

26 モーター

27 シャッター

28 ガス導入バルブ

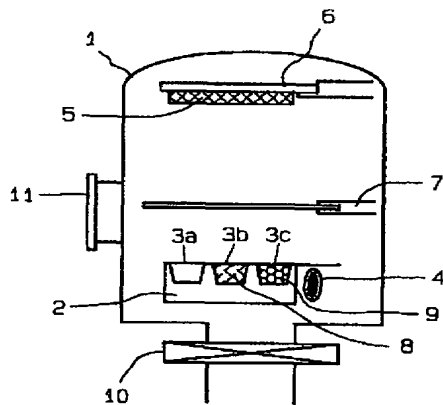
29 マスフローコントローラー

30 複合ターゲット

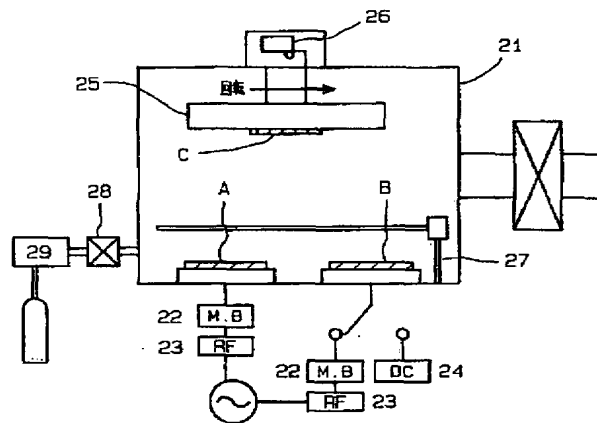
A、B ターゲット

C 基材

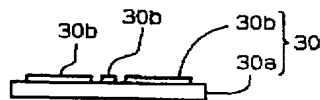
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

